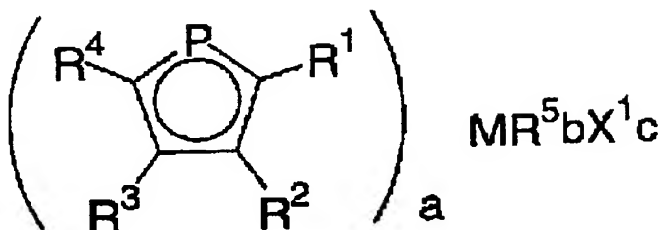


# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11080231  
 PUBLICATION DATE : 26-03-99  
 APPLICATION DATE : 12-09-97  
 APPLICATION NUMBER : 09248423



APPLICANT : TOSOH CORP;

I

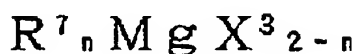
INVENTOR : SATO MORIHIKO;

INT.CL. : C08F 4/642 C08F 10/00



TITLE : CATALYST FOR OLEFIN  
 POLYMERIZATION AND PRODUCTION  
 OF POLYOLEFIN THEREWITH

II



III

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a complex catalyst which has a high catalytic activity and an enhanced stability to catalyst poison by using an org. transition metal compd., a halogen-contg. aluminum compd. and a magnesium compd.

SOLUTION: An org. transition metal compd. of formula I, a halogen-contg. aluminum compd. of formula II and a magnesium compd. of formula III are used. In the formulas,  $R^1$  to  $R^4$  are each H, a hydrocarbon group, a heteroatom- contg. hydrocarbon group or a silyl group having a hydrocarbon group or a heteroatom-contg. hydrocarbon group provided each of them may form a ring;  $R^5$  is cycloalkadienyl; M is a transition metal selected from among transition metals of the groups 4-6;  $X^1$  is H, halogen, a hydrocarbon group, a heteroatom- contg. hydrocarbon group or an alkoxy or amido group having a hydrocarbon group or a heteroatom-contg. hydrocarbon group; a is 1-2; b is 0-1; c is 1-3 provided  $a+b+c=4$ ;  $R^6$  and  $R^7$  are each a 1-20C hydrocarbon group;  $X^2$  and  $X^3$  are each halogen;  $0 \leq m < 3$ ; and n is 0-2.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80231

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.<sup>B</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642  
10/00

C 0 8 F 4/642  
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-248423

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月12日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 曾根 誠

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 佐藤 守彦

三重県四日市市羽津乙129

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびそれを用いたポリオレフィンの製造方法

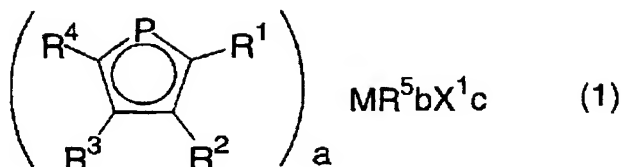
(57) 【要約】

【課題】 重合効率良く、粒子形状の良好なポリオレフィンを製造する。

【解決手段】 (A) 特定の構造を有する有機遷移金属化合物、(B) ハロゲン含有アルミニウム化合物および(C) マグネシウム化合物からなるオレフィン重合用触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

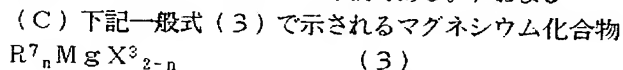
【請求項1】(A) 下記一般式(1)



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は各々独立して水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれ環を形成していてもよく、 $\text{R}^5$ はシクロアルカジエニル基であり、Mは周期表4、5または6族の遷移金属原子であり、 $\text{X}^1$ は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、aは1または2、bは0または1、cは1〜3で示され、a、bおよびcの和が4である。)で表される有機遷移金属化合物、(B) 下記一般式(2)で示されるハロゲン含有アルミニウム化合物



(ここで、 $\text{R}^6$ はそれぞれ同じでも異なっているもよく、炭素数1〜20の炭化水素基、 $\text{X}^2$ はハロゲン原子であり、mは0より大きく3未満である。)および



(ここで、 $\text{R}^7$ はそれぞれ同じでも異なっているもよく、炭素数1〜20の炭化水素基、 $\text{X}^3$ はハロゲン原子であり、nは0〜2の整数である。)からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】請求項1に記載の(A) 有機遷移金属化合物、(B) ハロゲン含有アルミニウム化合物、(C) マグネシウム化合物、および(D) 下記一般式(4)で示される有機アルミニウム化合物



(ここで、 $\text{R}^8$ はそれぞれ同じでも異なっているもよく、炭素数1〜20の炭化水素基である。)からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項3】請求項1〜2のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を(E) 固体状担体に担持してなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項4】請求項1ないし3のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非メタロセン型の有機遷移金属錯体を構成成分として含むオレフィン重合

## 【化1】

用触媒およびその触媒を用いたポリオレフィンの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】オレフィン重合において高い重合活性を示す錯体触媒として、チタン、ジルコニウムまたはハフニウム等の遷移金属を中心金属とするメタロセン化合物とアルミノオキサンを基本構成成分とするメタロセン触媒が報告されている(J. Boor著「チーグラ-ナッタ触媒および重合」Academic Press, New York(1979)、H. S. SinnおよびW. Kaminsky著Adv. Organomet. Chem. 1899(1980))。そこでは、これらの触媒は、オレフィン重合に対して触媒活性が高く、錯体の配位子構造により立体規則性オレフィン重合体を製造できることが開示されている。しかし、これらの触媒系を産業上使用することを妨げてきた主たる欠点として、以下のことが挙げられる。第一には、助触媒として用いられるアルミノオキサンを再現性よく合成することが困難であり、そのため、再現特性を備えた触媒の調製が困難な点であり、第二には、活性の向上および高分子量のポリマーを製造するために、高価なアルミノオキサンを主触媒であるメタロセン化合物に対して著しく高い比率で使用しなければならない点である。

【0003】この欠点を解決するため、イオン性のメタロセン化合物が提案されているが、この際用いられるイオン性のメタロセン化合物を安定化させるホウ素系対アニオン化合物は、依然、アルミノオキサン同様高価なものであり、工業的に満足できるものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、助触媒として高価なアルミノオキサンやホウ素系対アニオンを用いることなく、高い触媒性能を有し、なおかつ触媒毒に対抗する安定性を高めた新規なオレフィン重合用の錯体触媒、およびそれを用いたポリオレフィンの製造方法を提供することにある。

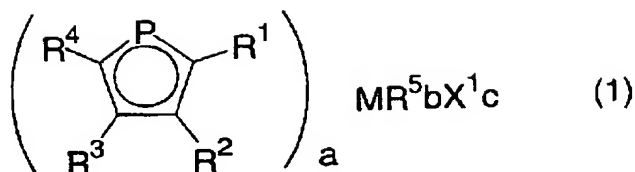
## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

(A) 下記一般式(1)

## 【0006】

## 【化2】



【0007】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は各々独立して水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、 $R^5$ はシクロアルカジエニル基であり、 $M$ は周期表4、5または6族の遷移金属原子であり、 $X^1$ は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、 $a$ は1または2、 $b$ は0または1、 $c$ は1〜3で示され、 $a$ 、 $b$ および $c$ の和が4である。)で表される有機遷移金属化合物、(B)ハロゲン含有アルミニウム化合物および(C)マグネシウム化合物からなるオレフィン重合用触媒、(A)有機遷移金属化合物、(B)ハロゲン含有アルミニウム化合物、(C)マグネシウム化合物および(D)有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合用触媒、さらに、前記のオレフィン重合用触媒を(E)固体担体に担持してなるオレフィン重合用触媒、およびそれらを用いたポリオレフィンの製造方法に関するものである。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明のオレフィン重合用触媒の主触媒として用いる有機遷移金属化合物は、上記一般式(1)で示される。

【0010】一般式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は各々独立して水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ が互いに結合し環状構造を有していてもよい。

【0011】ここで、これまでに述べた炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基等の説明を行う。ヘテロ原子とは、具体的には酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、珪素原子、ゲルマニウム原子等を示す。炭化水素基およびヘテロ原子含有炭化水素基の例として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリメチルシリルメチル基、ジメチルフェニルシリルメチル基等のアルキル基、ベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルアミノベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-エチルフェニル基、*m*-エチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-イソプロピルフェニル基、*m*-イソプロピルフェニル基、

*p*-イソプロピルフェニル基、*o*-ブチルフェニル基、*m*-ブチルフェニル基、*p*-ブチルフェニル基、*o*-(*tert*-ブチル)フェニル基、*m*-(*tert*-ブチル)フェニル基、*p*-(*tert*-ブチル)フェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-ジメチルアミノフェニル基、*m*-ジメチルアミノ基、*p*-ジメチルアミノ基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,6-ジプロピルフェニル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、2,6-ジ(*n*-ブチル)フェニル基、2,6-ジ(*tert*-ブチル)フェニル基、2,6-ジ(*sec*-ブチル)フェニル基、2,6-ジフェニルフェニル基、2,6-ジメトキシフェニル基、2,6-ビス(ジメチルアミノ)フェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリエチルフェニル基、2,4,6-トリプロピルフェニル基、2,4,6-トリ(*tert*-ブチル)フェニル基、2,4,6-トリ(*sec*-ブチル)フェニル基、2,4,6-トリフェニルフェニル基、2,4,6-トリメトキシフェニル基、2,4,6-トリ(ジメチルアミノ)フェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができ、ヘテロ原子含有炭化水素基の例として、上述した炭化水素基を有するアルコキシ基、アミド基が挙げられる。また、ヘテロ原子含有炭化水素基の例として、複素環基も挙げられ、その具体的な例としては、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピリダジン基、インドリジン基、チオフェニル基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するフリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピリダジン基、インドリジン基、チオフェニル基等が挙げられる。さらに、炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はベンゾ環等の環構造を形成していてもよく、フォスファインデニル骨格、フォスファフルオレニル骨格等を有していてもよい。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ の好ましい例としては、炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するシリル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*n*

ーブチル基、*tert*-ブチル基、トリメチルシリル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ビニルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、メトキシフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、トリメチルシリルフェニル基等またはその位置異性体が挙げられる。

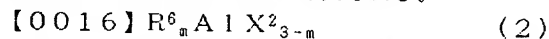
【0012】一般式(1)に示したR<sup>5</sup>のシクロアルカジェニル基の例として、シクロペンタジェニル基または置換シクロペンタジェニル基を挙げることができ、シクロペンタジェニル基上の置換基がそれぞれ環を形成していてもよく、インデニル基、フルオレニル基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するインデニル基もしくはフルオレニル基の構造の化合物も挙げることができる。具体的にはシクロペンタジェニル基、メチルシクロペンタジェニル基、ジメチルシクロペンタジェニル基、トリメチルシクロペンタジェニル基、テトラメチルシクロペンタジェニル基、ペンタメチルシクロペンタジェニル基、エチルシクロペンタジェニル基、イソプロピルシクロペンタジェニル基、*n*-ブチルシクロペンタジェニル基、メチルエチルシクロペンタジェニル基、トリメチルシリルシクロペンタジェニル基、インデニル基、メチルインデニル基、*tert*-ブチルインデニル基、トリメチルシリルインデニル基、ジメチルアミノインデニル基、メトキシインデニル基、メチルフルオレニル基、2,7-ジメチルフルオレニル基、2,7-ジ(*tert*-ブチル)フルオレニル基、メトキシフルオレニル基、2,7-ジメトキシフルオレニル基、ジメチルアミノフルオレニル基、2,7-ジメチルアミノフルオレニル基等を挙げることができる。また、R<sup>5</sup>で示されるシクロアルカジェニル基はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>またはR<sup>4</sup>と結合していてもよい。

【0013】Mは周期表4、5または6族の遷移金属原子であり、好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブ原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子またはタングステン原子であり、さらに好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子またはクロム原子である。

【0014】X<sup>1</sup>は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基およびヘテロ原子含有炭化水素基の例として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンジル基、メトキシペンジル基、ジメチルアミノペンジル基、トリメチルシリルメチル基等のアルキル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-エチルフェニル基、*m*-エチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-イソプロピルフェニル

基、*m*-イソプロピルフェニル基、*p*-イソプロピルフェニル基、*o*-ブチルフェニル基、*m*-ブチルフェニル基、*p*-ブチルフェニル基、*o*-(*tert*-ブチル)フェニル基、*m*-(*tert*-ブチル)フェニル基、*p*-(*tert*-ブチル)フェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-ジメチルアミノフェニル基、*m*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、2,6-ジプロピルフェニル基、2,6-ジブチルフェニル基、2,6-ジ(*tert*-ブチル)フェニル基、2,6-ジ(*sec*-ブチル)フェニル基、2,6-ジフェニルフェニル基、2,6-ジメトキシフェニル基、2,6-ビス(ジメチルアミノ)フェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリエチルフェニル基、2,4,6-トリプロピルフェニル基、2,4,6-トリ(*tert*-ブチル)フェニル基、2,4,6-トリ(*sec*-ブチル)フェニル基、2,4,6-トリフェニルフェニル基、2,4,6-トリメトキシフェニル基、2,4,6-トリ(ジメチルアミノ)フェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基等のアリール基を挙げることができ、またアルコキシ基、アミド基は上述した炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するものが挙げられる。

【0015】本発明におけるオレフィン重合用触媒の構成成分の一つである(B)ハロゲン含有アルミニウム化合物は、下記一般式(2)で表される。



(ここで、R<sup>6</sup>はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~20の炭化水素基、X<sup>2</sup>はハロゲン原子であり、mは0より大きく3未満である。)

その具体的な例として、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、*n*-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド、アミルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド、ジアミルアルミニウムクロライド、オクチルアルミニウムクロライド、セスキメチルアルミニウムセスキクロライド、セスキエチルアルミニウムセスキクロライド、セスキイソプロピルアルミニウムセスキクロライド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、ハロゲン含有アルミニウム化合物は、単独または2種以上の混合物として使用することもでき

る。

【0017】(C) マグネシウム化合物は、下記一般式(3)で示される。



(ここで、 $R^7$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基、 $X^3$ はハロゲン原子であり、 $n$ は0～2である。)

その具体的な例として、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ- $n$ -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジ- $n$ -ブチルマグネシウム、ジイソブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、メチルエチルマグネシウム、メチルプロピルマグネシウム、メチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、アミルマグネシウムクロライド、マグネシウムジクロライド等を挙げることができる。また、2種以上のマグネシウム化合物を組み合わせ用いてもよい。

【0019】(D) 有機アルミニウム化合物は、下記一般式(4)で示される。



(ここで、 $R^8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1～20の炭化水素基である。)

その具体的な例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- $n$ -プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリアミルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等を挙げることができる。また本発明において、有機アルミニウム化合物は、単独または2種以上の混合物として使用することもできる。

【0021】本発明において用いられるハロゲン含有アルミニウム化合物(B)とマグネシウム化合物(C)の使用量は、通常、有機遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子：ハロゲン含有アルミニウム化合物(B)中のアルミニウム原子：マグネシウム化合物(C)中のマグネシウム原子の比が1：0.01～10000：0.01～10000であり、好ましくは1：0.1～5000：0.01～5000、さらに好ましくは1：0.1～5000：1～5000の範囲であり、また、ハロゲン含有アルミニウム化合物(B)中のアルミニウム原子：マグネシウム化合物(C)中のマグネシウム原子の比は1：0.1～50、好ましくは1：0.5～10の範囲である。有機アルミニウム化合物(D)を用いる場合、その使用量は、有機遷移金属化合物(A)中の遷移金属に対する有機アルミニウム化合物(D)中のアルミニウム原子の比は10000以下、好ましくは1000以下

である。

【0022】触媒の調製は、無溶媒下、あるいは各成分に対して不活性な有機溶剤を媒体として行うことができる。ここで用いられる有機溶剤は、一般に用いられるものであればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、炭素数9以上の炭化水素化合物、シクロペンタン、シクロヘキサン、ガソリンあるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、重合のモノマーであるプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等を媒体として触媒を調製することもできる。そして、上述した有機溶媒とモノマーの混合物を媒体として触媒を調製することもできる。

【0023】本発明の触媒の調製は、通常-50～100℃の範囲で行われる。触媒の調製において、各成分を接触させる順番および反応の時間に関しては特に制限はない。具体的には、1)有機溶剤を媒体として用いて、有機遷移金属化合物(A)とハロゲン含有アルミニウム化合物(B)を接触させ、続いて同じく有機溶剤で希釈されたマグネシウム化合物(C)と接触させる方法、2)有機溶剤を媒体として用いて、有機遷移金属化合物(A)とマグネシウム化合物(C)を接触させ、続いて同じく有機溶剤で希釈されたハロゲン含有アルミニウム化合物(B)と接触させる方法、3)有機溶剤によって希釈されたハロゲン含有アルミニウム化合物(B)およびマグネシウム化合物(C)を予め接触させておき、続いて有機遷移金属化合物(A)を有機溶剤で希釈したもの、あるいは有機溶剤で希釈せず固体状のものを接触させる方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】本発明で用いられる固体状担体(E)は、無機担体あるいは有機担体であり、具体的には $\text{CaCl}_2$ 等の塩類、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ およびゼオライト等で表される酸化物、粘土鉱物、有機塩あるいは無機塩によって変性された粘土鉱物を用いることができる。また有機担体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、およびこれらのポリオレフィンとポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリイミドなどの極性ポリマーとの混合物、あるいは有機担体が共重合組成をしてもよい。さらに、上述した無機担体と有機担体のいくつかが組み合わせられたものを用いることもできる。

【0025】本発明に用いられる固体状担体の形状に制限はないが、粒子径が1～300マイクロメートル、好ましくは1～200マイクロメートルである。

【0026】以上述べた固体状担体(E)と上述した有機遷移金属化合物(A)を主成分とするオレフィン重合用触媒からオレフィン重合用固体触媒を調製する方法は

特に制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒中あるいは重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分を反応させる順番に関しても特に制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も特に制限はない。

【0027】本発明における触媒は、通常の方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれにも使用できる。

【0028】本発明において重合とは、単独重合のみならず共重合も意味し、これら重合により得られるポリオレフィン、単独重合体のみならず共重合体も含む意味で用いられる。

【0029】さらに本発明は、これら新規な触媒系を用いて、実質的にポリマー粒子の形成下にポリオレフィンを安定的に生産する方法に関する。

【0030】本発明のオレフィン重合用触媒またはオレフィン重合用固体触媒を用いてオレフィンを予備重合してなるオレフィン重合用固体触媒の存在下にポリオレフィンを製造すると、得られるポリオレフィンは高い嵩密度を有し、ポリオレフィンの反応器壁への付着などが起こりにくく、特に気相重合やスラリー重合で安定な製造が実現される。

【0031】上記予備重合の際に用いるオレフィンは特に制限はないが、炭素数2～16の $\alpha$ -オレフィンまたは環状オレフィンが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等の $\alpha$ -オレフィン、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合成分として用いてもよい。2種以上のオレフィンを用いて予備重合を行う場合には、逐次あるいは同時に反応系中に添加し、予備重合を行うこともできる。

【0032】本発明のオレフィン重合用触媒を用いて予備重合を行う方法に関しては、オレフィン重合用触媒と上述した予備重合用のオレフィンが重合しうる条件であれば特に限定はされない。一般的には、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-10 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲で、常圧下または加圧下にて実施することができ、気相中で処理する場合には流動条件下で、液相中で処理する場合には攪拌条件下で十分接触させることが好ましい。

【0033】本発明においては、2種類以上の有機遷移金属化合物を用いて重合を行うことも可能である。

【0034】本発明におけるオレフィンの重合は気相でも液相でも行うことができ、特に気相にて行う場合には、粒子形状の整ったオレフィン重合体を効率よく安定

的に生産することができる。また重合を液相で行う場合、用いる溶媒は、一般に用いられる有機溶媒であればいずれでもよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、プロパン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ガソリン、飽和炭化水素化合物等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどオレフィン自身を溶媒として用いることができる。

【0035】本発明において重合に供されるオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等の $\alpha$ -オレフィン、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン、シクロブテン等の環状オレフィン等が挙げられ、さらに、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように、3種以上の成分を混合して重合することもできる。

【0036】本発明の方法を用いてオレフィン重合体を製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件について特に制限はないが、重合温度は $-100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、重合時間は10秒～20時間、重合圧力は常圧～ $3000 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲で行うことが好ましい。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行うことも可能である。また、重合終了後に得られるポリオレフィンは、従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

【0037】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0038】反応はすべて不活性ガス雰囲気で行い、反応に用いた溶媒は、すべて予め公知の方法により精製、乾燥または脱酸素を行った。有機遷移金属化合物の同定は $^1\text{H-NMR}$ （日本電子社製 GPX-400型 NMR測定装置）を用いて行った。MI、HLMIはASTM D-1238に従って測定し、MIは2.16 kg荷重、HLMIは21.6 kg荷重で行った。また、N値はHLMI/MIの比を表す。

【0039】実施例1

窒素置換された500 mlのシュレンク管に、有機遷移金属化合物(2,3,4,5-Me<sub>4</sub>C<sub>4</sub>P)TiCl<sub>3</sub>を50  $\mu\text{mol}$ 分取し、100 mlのトルエンに溶解させた。その溶液にジエチルアルミニウムクロライド1.5 mol/lのトルエン溶液10 mlを加え、10分間攪拌した。そこで得られた黄色の均一溶液に、エチルブ

チルマグネシウム1.89mol/lのヘプタン溶液5mlを激しく攪拌しながら、ゆっくり滴下した。攪拌を1時間行い、淡黄色の触媒成分1を得た。

#### 【0040】実施例2

2lのオートクレーブに、1200mlのヘキサンを導入し、続いてエチレンの分圧が8kg/cm<sup>2</sup>になるように調整し、内温を70℃に昇温した。ここに実施例1で得た触媒成分1をTi原子換算で2μmolとなるよう分取し、10mlのトルエンで希釈した後、窒素により圧入した。エチレンを連続的に供給しながら80℃で60分重合を行い、63.5gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。HLM Iは0.03g/10分、かさ密度(BD)は0.19g/mlであった。

#### 【0041】比較例1

2lのオートクレーブに、1200mlのヘキサン、1-ヘキセン 50mlを導入し、続いてエチレンの分圧が8kg/cm<sup>2</sup>になるように調整し、内温を70℃に昇温した。ここに(2,3,4,5-Me<sub>4</sub>C<sub>4</sub>P)TiCl<sub>3</sub>を10μmolおよびメチルアルミノオキサン(東ソーアクゾ製)アルミニウム原子換算で10mmolをトルエン10mlに希釈した溶液を窒素を用いて圧入した。エチレンを連続的に供給しながら80℃で90分重合を行い、5gのポリマーを得た。しかし、ポリマーは塊状となり、反応器の器壁にこびりつき、粉体のものはほとんど回収されなかった。

#### 【0042】実施例3

2lのオートクレーブに、1200mlのヘキサン、1-ヘキセン 50mlを導入し、水素の分圧が4kg/cm<sup>2</sup>となるように導入した。続いてエチレンの分圧が8kg/cm<sup>2</sup>になるように調整し、内温を70℃に昇温した。ここに実施例1で得た触媒成分1をTi原子換算で2μmolとなるよう分取し、10mlのトルエンで希釈した後、窒素により圧入した。エチレンを連続的に供給しながら80℃で60分重合を行い、53gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。このポリマーのMIは0.68g/10分であり、N値は24であった。ま

た、DSCによる融点は131℃に観測された。

#### 【0043】実施例4

窒素置換された50mlのシュレンク管に、500℃で焼成したSiO<sub>2</sub> 50mgを10mlのトルエンに懸濁させ、エチルブチルマグネシウム1.89mol/lのヘプタン溶液5mlを加え、1時間攪拌した。ここにジエチルアルミニウムクロライド1.5mol/lのトルエン溶液を10ml加え、1時間攪拌した。この懸濁液に実施例1で用いた(2,3,4,5-Me<sub>4</sub>C<sub>4</sub>P)TiCl<sub>3</sub> 50μmolを加え、さらに1時間攪拌して、触媒成分2を得た。この触媒成分2を触媒成分1の代わりに使用した以外、実施例2と同様の条件で重合を行ったところ、20gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。このポリマーのHLM Iは0.09g/10分であった。

#### 【0044】実施例5

エチルブチルマグネシウムの代わりに、ジブチルマグネシウム：トリエチルアルミニウム=7.5mol：1.0mol混合液、マグネシウム原子あたり0.42mol/lのヘプタン溶液22.5mlを使用した以外、実施例1と同様に触媒を調製し、触媒成分3を得た。この触媒成分3を用いて実施例2と同様の条件で重合を行ったところ、80gのポリマーを得た。得られたポリマーは流動性の良い粉体で、壁ポリマーは見られなかった。

#### 【0045】比較例2

ジエチルアルミニウムクロライドの代わりに、トリエチルアルミニウム1.0mol/lのトルエン溶液を15ml使用した以外、実施例1と同様に触媒の調製を行った。そして、この触媒成分を用いて、実施例2に従って重合を行った。その結果、2.5gの糸状のポリマーを得た。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明は、有機遷移金属錯体を主触媒とし、安価な助触媒を用いたオレフィン重合用触媒であり、本触媒を用いることで、効率良く、粒子形状の良好なポリオレフィンを製造することが可能である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**